

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-191604
 (43)Date of publication of application : 27.07.1990

(51)Int.Cl. C08F 2/32

(21)Application number : 01-163804 (71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 28.06.1989 (72)Inventor : NAGASUNA KINYA
 NANBA TAKASHI
 MIYAKE KOJI
 KIMURA KAZUMASA
 SHIMOMURA TADAO

(30)Priority

Priority number : 63158086 Priority date : 28.06.1988 Priority country : JP
 63255866 13.10.1988 JP

(54) WATER-ABSORBING RESIN AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject resin useful for medical supplies having specific particle diameter and particle size distribution by dispersing or suspending an aqueous solution of water-soluble ethylenic unsaturated monomer having specific viscosity into an inert hydrophobic organic solvent using specific dispersant and polymerizing with initiator of radical polymerization.

CONSTITUTION: Water-soluble ethylenic unsaturated monomer having ≥ 15 cps, preferably 15–5000cps viscosity by Brookfield rotation viscometer (25°C , 0.6rpm) [preferably (meth)acrylic acid or 2-(meth)acryloyl ethane sulfonate, etc.] is dispersed or suspended in a hydrophobic organic solvent inactive of polymerization (e.g. n-pentane) using sucrose fatty acid ester and/or polyglycerin fatty acid as a dispersant and polymerized with initiator of radical polymerization (e.g. potassium persulfate) to afford the aimed resin in spherical shape of $100\text{--}600\mu\text{m}$ average particle diameter and particle size distribution expressed by logarithmic standard deviation: $\sigma\xi \leq 0.35$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

BEST AVAILABLE COPY

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑱ 公開特許公報 (A)

平2-191604

⑤Int. Cl.⁵
C 08 F 2/32識別記号
MCC序内整理番号
7107-4 J

④公開 平成2年(1990)7月27日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全14頁)

⑤発明の名称 吸水性樹脂およびその製造方法

②特 願 平1-163804

②出 願 平1(1989)6月28日

優先権主張 ②昭63(1988)6月28日③日本(JP)④特願 昭63-158086

⑦発明者 長砂 欣也 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑦発明者 難波 多加志 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑦発明者 三宅 浩司 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑦出願人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

吸水性樹脂およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 平均粒径が100~600μm、粒径分布が対数標準偏差値σ<0.35以下の球状の吸水性樹脂。

2. 粒子の平均長径と平均短径の比が1.5~2.0であって角を有しない非球状吸水性樹脂。

3. 粒子の長径が100~10,000μm、短径が10~2,000μmである請求項2記載の吸水性樹脂。

4. ブルックフィールド回転粘度計(25℃, 0.6 rpm)による粘度が15 cps 以上の水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を、分散剤としてショ糖脂肪酸エステルおよび/またはポリグセリン脂肪酸エステルを用いて、重合不活性な疎水性有機溶剤中に分散・懸濁させ、ラジカル重合開始剤で重合させる吸水性樹脂の製造方法。

5. 水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液の粘

度を15~5,000 cps に調整するようとする。請求項4記載の吸水性樹脂の製造方法。

6. 水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液の粘度を5,000~1,000,000 cps に調整し、分散剤としてショ糖脂肪酸エステルのみを用いるようとする請求項4記載の吸水性樹脂の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は水溶性エチレン性不飽和単量体を重合させてなる新規な吸水性樹脂と、これを製造する方法に関するものであり、詳しくは特定範囲の平均粒径を有し、かつ粒径分布の狭い、吸水倍率、吸水速度、吸引力等に優れ、かつ水可溶性樹脂(以下、水可溶成分という。)の溶出の少ない、衛生材料等として好適な球状の吸水性樹脂および、角を有しない非球状であって取扱い性に優れた吸水性樹脂、ならびに、特定条件の逆相懸濁重合法による上記吸水性樹脂の製造方法に関するもので

ある。

(従来の技術およびその課題)

従来、生理綿、紙おむつ、その他の体液を吸収する衛生材料の吸収体として吸水性樹脂を用いる試みがなされている。このような吸水性樹脂としては、たとえばデンブンーアクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物（日本特許公告－昭49-43395号）、デンブンーアクリル酸グラフト重合体の中和物（日本特許公開－昭51-125468号）、酢酸ビニルーアクリル酸エステル共重合体のケン化物（日本特許公開－昭52-14689号）、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物（日本特許公告－昭53-15959号）、またはこれらの架橋体やポリアクリル酸部分中和物架橋体（日本特許公開－昭55-84304号）等がある。

水溶性エチレン性不饱和单量体から吸水性樹脂性エチレン性不饱和を製造する方法としては、~~水溶性单量体~~又はその水溶液を疎水性有機溶剤中に懸濁・分散させ

て重合する逆相懸濁重合のほかに水溶液重合等も知られており、これらの重合法により得られる樹脂の形状等の特性はそれぞれの手法に従いほぼ決定されるが、従来の重合法により得られる吸水性樹脂の形状、取扱い性、安全性等の面で問題があった。すなわち、例えば、水溶液重合によって吸水性樹脂を製造した場合、通常、重合後に粉碎工程が必要なことから、得られた樹脂は、規則な角を有する不定形の破砕物となりその粒子径の分布も一般的に広くそのため粉碎対策も必要になる。また、逆相懸濁重合を行なった場合、得られた樹脂は球状ないしはそれらが凝集した顆粒状となる。

この逆相懸濁重合法においては、単量体又はその水溶液を疎水性有機溶剤中に安定に分散させて重合させるために通常分散剤を用いるが、該分散剤は得られる吸水性樹脂の粒径の決定や使用特性に重大な影響を及ぼす。従来、逆相懸濁重合に用いられる分散剤としては、例えばソルビタン脂肪酸エステル（日本特許公告－昭54-307

10）、グリセリン脂肪酸エ斯特ル、ポリグセリン脂肪酸エ斯特ル（日本特許公開－昭62-172008）、シロ糖脂肪酸エ斯特ル（日本特許公開－昭57-167302）等の非イオン性の界面活性剤、セルロースエーテル、セルロースエスチル等の繊維素誘導体（日本特許公開－昭58-32607）や親油性のカルボキシル基含有ポリマー（日本特許公開－昭57-21405）等の高分子化合物が知られている。これらのうち、非イオン性の界面活性剤を用いた場合は、得られる重合体の平均粒径がほぼ100μm以下と小さくかつその粒径もかなり広いものとなり、~~吸水率~~倍率、吸水速度等の吸水性能の面で十分でないほか粉体の状態で取扱う際には粉碎対策が必要であり、重合中反応器の側壁への付着量も多い。しかも、得られた吸水性樹脂は、粒径が小さく粒径分布が広いため、改質等の目的でこれに水性液を混合させようとすると、混合が不均一になり、改質等が均一に行なえない場合が多い。

セルロースエーテル、セルロースエスチル等の

繊維素誘導体を用いた場合は、平均粒径は100～200μm程度と大きくなるものの、これらの分散剤の疎水性有機溶剤への溶解度が一般に低く、室温で容易に析出し、製品中に分散剤の塊が混入したり、一旦混入した分散剤が乾燥中に再び溶融して製品を融着せたりする欠点を有する。そして、親油性のカルボキシル基含有ポリマー等を使用した場合は、これらの分散剤が生成した吸水性樹脂の表面に残存するため、製品を衛生材料に用いる場合を考えると、安全性の面からも十分なものとはいい難い。またソルビタン脂肪酸エ斯特ルとヒドロキシエチルセルロースを併用した系（日本特許公開－昭56-78419）でも粒径分布はやはり広いものであった。

このように従来の吸水性樹脂は水溶液重合あるいは~~水溶性单量体~~逆相懸濁重合~~重合~~どちらの手法によって得られたものでも上記のごとく形状、取扱い性、安全性等の面で問題点を有していた。このような吸水性樹脂の形状は、樹脂の使用形態と非常に密接な関わりを持つ。すなわち、吸

水性樹脂は一般に他の吸収性基材と組みあわせて使用されることが多い。例えば、吸水性樹脂を紙おむつや生理錠等の衛生材料の吸収体中の吸水剤として用いる場合には、吸水性樹脂を吸収紙の間にラミネートしたり、綿状パルプの間にサンドイッチ状に散布したり、綿状パルプとブレンドしたりする方法がとられている。この様な場合に、前述した水溶液重合で得られた鋭利な角を有する不定形の広い粒径分布をもつ球状の吸水性樹脂を使用すると、例えば、吸収紙の間にラミネートしたときに、粒子径の大きな樹脂の角が紙をつき破りそこから樹脂が脱落したり、膨潤時に樹脂がはみでたりする問題が生じる。又、逆相懸濁重合により得られた吸水性樹脂は、一般に平均粒径が小さくかつ球状であるため、吸収紙の間にラミネートしたり綿状パルプの間にサンドイッチ状に散布したり、綿状パルプとブレンドしたりするときに、散布性等に問題を生じ、散布後も吸収体の使用前後に樹脂が非常に移動・脱落しやすいという問題が生じる。上記のように現在一般に用いら

れています吸水性樹脂は、その大きさ、粒径分布、形状が好適でなかったため、吸水性能、取扱い性、使用特性のいずれの面においても、十分満足できるものではなかった。

【課題を解決するための手段および作用】

本発明者らは上記課題を解決するために試験研究を重ねた結果、本発明に達したのである。

すなわち、本発明は

平均粒径が $100 \sim 600 \mu\text{m}$ で粒径分布が対数標準偏差値 $0.10 \sim 0.35$ 以下の球状の吸水性樹脂およびその製造方法であり、

もう一つは

粒子の平均長径と平均短径の比が $1.5 \sim 2.0$ であって角を有しない非球状の吸水性樹脂およびその製造方法に関するものである。

本発明の吸水性樹脂は、特定範囲の平均粒径を有し、かつ粒径分布が狭いため、吸水倍率、吸水速度、吸引力に優れ、吸水時のママコの生成も少なく、水可溶成分も少ない。

^{著者} 本発明者は、本発明の吸水性樹脂を得るために試験研究を重ねた結果、逆相懸濁重合する際に、水溶性エチレン性不飽和单量体水溶液として特定粘度範囲のものを選ぶとともに、特定の非イオン性界面活性剤を分散剤として用いるようにすれば良いことを見い出し本発明を完成するに至った。

即ち、本発明にかかる吸水性樹脂の製造方法は水溶性エチレン性不飽和单量体の水溶液を、且合不活性な疎水性有機溶剤中に分散・懸濁させ、ラジカル重合開始剤により逆相懸濁重合させて吸水性樹脂を製造するにあたり、水溶性エチレン性不飽和单量体水溶液として、ブルックフィールド回転粘度計(25°C 、 0.6 rpm)による粘度が 1.5 cps 以上のものを選ぶとともに、分散剤としてショ糖脂肪酸エステル及び/又はポリグセリン脂肪酸エステルを用いるようにすることを特徴とする。

このようにすれば特定範囲の平均粒径を有し、かつ粒径分布が狭く、水可溶成分の溶出量の少ない吸水性樹脂を得ることが出来る。

上記の製造方法を実施する場合において、上記のごとく定義される粘度を $1.5 \sim 5.000\text{ cps}$ に調整するようにすれば、平均粒径が $100 \sim 600 \mu\text{m}$ で、粒径分布をあらわす指標(対数標準偏差値)が $0.10 \sim 0.35$ 以下の球状の吸水性樹脂を得ることが出来る。

さらに、上記の製造方法を実施する場合において上記のごとく定義される粘度を $5.000 \sim 1.000,000\text{ cps}$ に調整するようにし、かつ、分散剤としてショ糖脂肪酸エステルのみを用いるようにすれば、粒子の平均長径と平均短径の比が $1.5 \sim 2.0$ の範囲にある、角を有しない非球状の吸水性樹脂を得ることが出来る。

本発明の吸水性樹脂を構成する水溶性エチレン性不飽和单量体の例としてはアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、イクコン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸

、ステレンスルホン酸等のアニオン性单量体やその塩：（メタ）アクリルアミド、N-置換（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等のノニオン性親水基含有单量体；N,N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等のカチオン性单量体やその4級化物等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上の混合物を使用することができる。好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及びそれらの塩、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート及びその4級化物並びに、メトキシポリエチレングリコール（メタ）ア

クリレート、（メタ）アクリルアミドからなる群より選ばれた1種又は2種以上のものである。单量体水溶液中の单量体濃度は一般に広い範囲にわたって可変であるが20重量%以上～飽和濃度までが望ましい。

本発明にかかる吸水性樹脂は、架橋剤を用いない自己架構型のものや、重合時に2個以上の重合性不飽和基や反応性官能基を有する架橋剤を少量共重合させたものであっても良い。これらの架橋剤の例としては、重合性不飽和基を有するものとしては、例えばN,N'-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンアクリレートメタクリレート、（メタ）アクリル酸多価金属塩、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリアリルアミン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェー

ト、グリシジル（メタ）アクリレート、反応性官能基を有するものとしては、例えば水溶性エチレン性不饱和单量体がカルボキシル基及び/又はカルボキシレート基を有する場合には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレンオキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の如き多価アルコール類；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等の如き多価

グリシジル化合物類；2,2-ビスヒドロキシメチルブタノールトリス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサメチレンジエチレンウレア、ジフェニルメタン-ビス-4,4'-N,N'-ジエチレンウレア等の如き多価アジリシン類；エピクロルヒドリン、 α -メチルクロルヒドリン等の如きハロエポキシ化合物類；グルタルアルデヒド、グリオキサール等の如き多価アルデヒド類；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンチトラミン、テトラエチレンベンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン等の如き多価アミン類；2,4-トルイレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の如き多価イソシアネート類；塩化アルミニウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム等の如き多価金属塩類；などを例示することができる。反応性等を考慮した上で、これらの架橋剤は2種以上混合して使用してもよいが、通常、重合性不飽和基を有する架橋剤を必須成分として用い

たものがより好みである。これらの架橋剤の使用量は、一般に水溶性エチレン性不飽和単量体に対し0.001~1.0モル%程度である。

本発明において使用される分散剤は、ショ糖脂肪酸エスチル及び／又はポリグセリン脂肪酸エスチルである。ショ糖脂肪酸エスチルとしては、ショ糖ヒステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、オレイン酸等とから選ばれた1種以上の脂肪酸とのモノ、ジ及びトリエスチル等が挙げられる。他方、ポリグセリン脂肪酸エスチルとしては、結合度が10以下のポリグリセリンとステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、オレイン酸、リシノール酸等から選ばれた少なくとも1種の脂肪酸とのモノ、ジ及びトリエスチル等が挙げられる。これらの非イオン系界面活性剤の中でも、HLBが2~6のものが好ましい。分散剤の使用量は、一般に、水溶性エチレン性不飽和単量体に対し、0.05~1.0質量%、好ましくは0.5~5質量%である。

なお、本発明の目的のひとつである、角を有し

きくなり、本発明によれば粘度を調整するという簡単な操作によって所望の平均粒径の樹脂が得られる。

得られる吸水性樹脂の好ましい平均粒径はその用途に応じて異なるが、たとえば衛生材料等に用いる場合には平均粒径が通常100~600μm、好ましくは150~400μm程度であり、その場合には単量体水溶液の粘度を15~5000cps、好ましくは20~3000cpsに調整することにより得られる。しかも、この方法により得られた吸水性樹脂は、その粒径分布が非常に狭いものである。たとえば粒径分布を対数確率紙にプロットした場合、その分布の均一性をあらわす指標となる対数標準偏差値の値が0.35以下、好ましくは0.30以下という従来の方法では得られなかつ狭い粒径分布を有する樹脂が得られるのである。

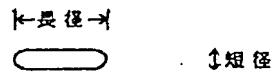
他方、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液の粘度を5,000~1,000,000cpsの範囲に調整したときには、搅拌の条件にもよるが、

ない非球状の吸水性樹脂を得るためにには、分散剤としてショ糖脂肪酸エスチルのみを用いる必要があり、他の分散剤ではこのような特異な形状の吸水性樹脂が得られない。

本発明においては、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液の粘度を、ブルックフィールド回転粘度計(25℃、0.6cps)で測定した粘度(以下、単に粘度という。)が、16cps以上となるよう調整しておくことが必要である。粘度が15cpsよりも低いと、重合を行なっても得られる粒子は粒径が小さく、かつ粒径分布も広いものとなる。

このように本発明の方法では、前記の特定の分散剤を用い、まず、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液の粘度を15~5000cps内に調整することにより、その粘度に応じて、平均粒径が100~600μmの範囲内にあり、かつその粒径分布が非常に狭い、球状の吸水性樹脂を得ることができる。一般に同一条件下では単量体水溶液の粘度が高くなるほど得られる樹脂の平均粒径が大

下記のように定められる。粒子の平均長径と平均短径の比が1.5~2.0の範囲にあり、角を有しない非球状の、たとえば、ウインナーソーセージ状の粒子が得られる。この樹脂は、長径が100~10,000μm、好ましくは1000~10,000μm、短径が10~2000μm、好ましくは100~2000μmであり、かつ、上述のように平均長径と平均短径の比が1.5~2.0の範囲内にあるから、極めて取り扱い性が良い。この大きくて新規な形状を有する吸水性樹脂の形状を表わすための図は、以下のように定められる。



上記5,000cps以上の粘度範囲内であっても、粘度が5,000~20,000cpsでは、非球状樹脂と球状樹脂が混在し、粘度が20,000cpsより高くなると、ほぼ非球状樹脂のみが

得られる。なお、粘度が1,000,000cpsよりも高いと、単量体水溶液を反応器に供給する場合に困難を伴うことがある。

上記のような粘度調整に用いることのできる増粘剤としては、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロビルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンジリコール、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸(部分)中和物、ポリアクリル酸架橋体、ポリアクリル酸(部分)中和物架橋体、デキストリン、アルギン酸ナトリウム等をあげることができるが、好ましくはヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸(部分)中和物、ポリアクリル酸架橋体である。水溶性のポリアクリル酸(部分)中和物を用いた場合は、その5%水溶液の粘度が30cps以上のものが好ましい。又、架橋体の如き水不溶性のものを用いる場合は、その粒径が30μm程度以下の粉末状のものが好ましい。

又は安定な分散性の点から、一般に、1:1~5:1が適当である。

ラジカル重合開始剤としては、当該分野に常用されるものであれば制限なく使用することができるが、特に水溶性のものが好ましい。具体的には過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；過酸化水素、セーブルハイドロバーオキサイド、クメンハイドロバーオキサイド等のハイドロバーオキサイド；2,2'-アソビス-2-アミジノプロパン二塩酸塩等のアゾ化合物等があげられる。これらの重合開始剤は、2種以上混合して使用することも可能であり、更には亜硫酸塩、2-アスコルビン酸、第2鉄塩等の還元剤との組み合わせによるレドックス系開始剤を用いることもできる。

【発明の効果】

本発明の製造方法によりこのような特定範囲の平均粒径を有し、かつ粒径分布の狭い吸水性樹脂が得られる理由は、必ずしも明らかでないが、水

これらの増粘剤を用いて所定の粘度に水溶液を増粘するためには、その単量体の種類、粘度、増粘剤の種類、分子量によっても異なるが、増粘剤を単量体に対して一般に0.05~2.0重量%の範囲で使用するのが好ましい。
不純

本発明に使用する非重合性の疎水性有機溶剤としては、例えばn-ヘプタン、n-ヘキサン、n-ヘブタン、n-オクタン等の脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の脂環族炭化水素類；ベンゼン、エチルベンゼン、トルエン、キシレン等の置換基を有することのある芳香族炭化水素類；クロルベンゼン、ブロムベンゼン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン等のハログン化炭化水素類があげられ、これらの1種又は2種以上の混合物を使用できるが、特に好ましくは、n-ヘキサン、n-ヘブタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、トルエン、キシレン、四塩化炭素である。有機溶剤と水溶性エチレン性不饱和単量体の比率は、重合熱の除去、温度のコントロール、

溶性エチレン性不饱和単量体の水溶液を逆相懸濁重合するに際し、①分散剤としてショ糖脂肪酸エステル及び/又はポリグリセリン脂肪酸エステルを用い、かつ、②該水溶液の粘度を増粘剤により前記規定の粘度に調整しておくことによって初めて達成できるのであり、①および②の要件のうちのいずれか一方でも欠く場合は、もはや本発明の目的は達成されなくなる。

このような特定範囲の平均粒径を有し、かつ粒径分布の狭い本発明の吸水性樹脂は、吸水に際し、ママコを生成せず、吸水速度、吸水倍率、吸引力及び通液性に優れたものである。

また、本発明の吸水性樹脂は、樹脂表面の改質を行なうために水を含有する処理剤と混合する場合においても、特定範囲の平均粒径を有し、かつ、粒径分布も狭いという特徴を生かして処理剤を均一に混合できるので、樹脂表面を均一に改質できるという利点も有する。さらに、従来のものと全く異なる角のない棒状の新規な形状を有する本発明の吸水性樹脂は、基材からの脱落が起きにく

い等の点で、取扱い性にも非常に優れたものである。この新規な形状の吸水性樹脂は、この形状の特徴から、さまざまな他の素材との組み合わせの範囲が広がり、吸水性樹脂の利用分野の発展に寄与大なるものがある。

本発明の製造方法によれば、上述のごとき、単量体水溶液の粘度を調整することにより、粘度に応じた任意の平均粒径にすることでき、かつ粒径分布が狭い球状の吸水性樹脂が容易に得られ、また、実施する際に粘度を高低調整することにより、球状の吸水性樹脂と非球状の吸水性樹脂を任意に得ることができます。そして、本発明の製造方法は、分散剤としてショ糖脂肪酸エステル及び／又はポリグセリン脂肪酸エステルを用い、かつ、粘度を1.5 cps以上に調整するという特異な手法によって吸水性樹脂を得るよう正在しているため、得られた吸水性樹脂は、水可溶成分の樹脂表面からの溶出量も少ない。又表面に残存している活性剤も非常に安全性の高いもので、特に衛生材料等への使用に適したものである。

粒径分布は、その指標として下記の式であらわされる対数標準偏差値 σ_1 を用いた。ここでは、 σ_1 の値が小さいほど粒径分布が狭いことを意味する。

$$\sigma_1 = \frac{1}{2} \ln \left(x_{+} / x_{-} \right)$$

(x_{+} は $R=84.1\%$ 、 x_{-} は $R=15.9\%$ のときのそれぞれの粒径)

(2) 吸水倍率

吸水性樹脂0.2gを不織布性のティーバッグ式袋(40mm×150mm)に均一に入れ、0.9重量%塩化ナトリウム水溶液に浸漬して10分と30分後に、このティーバッグ式袋を引き上げ、一定時間水切りした後、その重量を測定し、以下の式で吸水倍率を算出した。尚、ティーバッグ式袋のみを浸漬した場合の吸水量をブランクとした。

$$\text{吸水倍率}(g/g) = \frac{\text{吸液後の重量} - \text{ブランク}}{\text{吸水性樹脂の重量}}$$

本発明の方法により逆相懸濁混合を行なった後、乾燥工程を経るようすれば、得られた吸水性樹脂をピーズ状粉体として取出すことができる。この乾燥工程としては、通常に用いた疎水性有機溶剤との共沸で水を留去する方法や、含水ゲル状物を滤過後、通常の熱風乾燥器、減圧乾燥器や流動床乾燥器により乾燥する方法がある。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明の範囲は、これらの実施例にのみ限定されるものではない。

なお、吸水性樹脂の吸水性性能は、以下に示す方法により測定した。

(1) 平均粒径及び粒径分布

平均粒径は、JIS標準ふるい(20メッシュ、32メッシュ、48メッシュ、60メッシュ、100メッシュ、145メッシュ、200メッシュ、350メッシュ)を用いて樹脂粉体を篩分级した後、残留百分率Rを対数確率紙にプロットし、R=50%に相当する粒径を平均粒径とした。

(3) 吸水速度

人工尿(尿素1.9重量%、塩化ナトリウム0.8重量%、塩化カルシウム0.1重量%、硫酸マグネシウム0.1重量%含有)20ml中に吸水性樹脂1.0gを加え、吸水性樹脂がすべての人工尿を吸収して膨潤ゲルの流动性がなくなるまでの時間もって吸水速度とした。

(4) 吸引力

ティッシュペーパー(55mm×75mm)の上に人工尿20mlを加えて人工尿を含んだ基材を作成し、その基材の上に、吸水性樹脂1.0gを置いた。10分後に膨潤ゲルを採取して、その重量を測定することにより、ティッシュペーパーからの液の吸引力とした。また同時に加えた吸水性樹脂のママユの有無を観察した。

(5) 樹脂表面から溶出する水可溶成分量

不織布、綿状パルプ、吸水紙および防水フィルムからなる市販の子供紙おむつ(重量72g)を半分に切り、ポリマー2.5gを綿状パルプと吸水紙の間に均一に散布し、上記人工尿120mlを

加えて37℃で16時間放置した。16時間後ボリマー上部の網状バルブのみをとり、1000mlの純水でこのバルブに移行した水可溶成分を抽出し、滤紙で滤過した後、滤液中のポリマー分を酸-塩基滴定により測定して、吸水性樹脂に対する全溶出水可溶成分量(重量%)を求めた。

実施例1

攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管および滴下ろとを付した2ℓの四つ口セバラブルフラスコにシクロヘキサン1.0ℓをとり、分散剤として^ニショ糖脂肪酸エスチル(第一工業製薬錠型、DK-エスチルF-50、HLB=6)4.0gを加えて溶解させ、窒素ガスを吹きこんで溶存酸素を追い出した。

別にフラスコ中にアクリル酸ナトリウム84.6g、アクリル酸21.6gおよびN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.016gをイオン交換水197gに溶解し、さらにヒドロキシエチルセルロース(ダイセル化学工業錠型、HEC-ダイ

を用いた以外は実施例1と同様の条件で重合を行った。モノマー水溶液の粘度は800cpsで、得られた球状の吸水性樹脂[A-2]の含水率は6.8%であった。その諸性能測定結果を表-1に示した。

実施例3

分散剤としてヘキサグリセリン結合リシノレート(花王錠型、ステップRP-6)3.5gを用いた以外は実施例1と同様に重合を行ない、球状の吸水性樹脂[A-3]を得た。得られた吸水性樹脂[A-3]の含水率は6.3%であった。その諸性能の測定結果を表-1に示した。

実施例4

攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管および滴下ロートを付した2ℓの四つ口セバラブルフラスコにシクロヘキサン1.0ℓをとり、分散剤として^ニショ糖脂肪酸エスチル(第一工業製薬錠型、DK-エスチルF-20)4.0gを加

セル-E P-850)0.53gを溶解させ、モノマー濃度35重量%、粘度40cpsのモノマー水溶液を調整した。このモノマー水溶液に過硫酸カリウム0.15gを加えて溶解させた後、窒素ガスを吹きこんで水溶液内に溶存する酸素を追い出した。

次いでこのフラスコ内の単量体水溶液を上記セバラブルフラスコに加えて230rpmで攪拌することにより分散させた。その後、浴温を60℃に昇温して重合反応を開始させた後、2時間この温度に保持して重合を完了した。重合終了後シクロヘキサンとの共沸脱水により含水ゲル中の水を除去した後、滤過し、80℃で減圧乾燥し、球状の吸水性樹脂[A-1]を得た。得られた吸水性樹脂[A-1]の含水率は6.6%であった。吸水性樹脂[A-1]の諸性能は表-1にまとめて示した。

実施例2

増粘剤としてヒドロキシエチルセルロース(ダイセル化学工業錠型、SP-600)を2.2g

えて溶解させ、窒素ガスを吹きこんで溶存酸素を追い出した。

別にフラスコ中にアクリル酸ナトリウム65.8g、アクリル酸21.6gおよびポリエチレングリコールジアクリレート($n=14$)0.076g及び増粘剤としてポリアクリル酸ナトリウム(日本触媒化学工業錠型 アクアリックOM-100, 25℃, 5%水溶液の粘度150cps)1.5gをイオン交換水250gに溶解させ、粘度20cpsのモノマー水溶液を調整した。

次いで過硫酸ナトリウム0.12gを加えて溶解させた後は実施例1と同様の操作を行ない、球状の吸水性樹脂[A-4]を得た。得られた吸水性樹脂[A-4]の含水率は4.8%であった。その諸性能測定結果を表-1に示した。

実施例5

実施例4において増粘剤としてポリアクリル酸ナトリウム(日本触媒化学工業錠型アクアリックFH, 25℃, 1%水溶液の粘度 2×10^4 cps)

1. 0 g を用いた以外は実施例 4 と同様の操作を行ない、含水率 5. 8 % の球状の吸水性樹脂 [A-5] を得た。このモノマー水溶液の粘度は 27 cps であった。その諸性能測定結果を表-1 に示した。

実施例 6

実施例 1においてモノマー組成を 2-アクリリアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム 68. 7 g、アクリル酸ナトリウム 7. 05 g、アクリル酸 1. 8 g をイオン交換水 181 g に溶解し、さらにヒドロキシエチルセルロース（ダイセル化学工業錠製 HEC-ダイセル EP-850）1. 07 g を溶解させたものを用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行ない含水率 6. 9 % の球状の吸水性樹脂 [A-6] を得た。この時のモノマー水溶液の粘度は 280 cps であった。その諸性能測定結果を表-1 に示した。

実施例 7

実施例 1においてモノマー水溶液のヒドロキシ

比較例 1

実施例 1において分散剤としてショ糖脂肪酸エステルの代わりにソルビタンモノステアレート（花王錠製、レオドール SP-S10）3. 5 g を用いた以外は実施例 1 と同様の重合を行ない、含水率 6. 2 % の球状の比較用吸水性樹脂 [B-1] を得た。その諸性能測定結果は表-1 に示した。

比較例 2

実施例 1においてヒドロキシエチルセルロースをモノマー水溶液に添加しない以外は同様の操作を行ない、含水率 4. 7 % の球状の比較用吸水性樹脂 [B-2] を得た。この時モノマー水溶液の粘度は 7 cps であった。その諸性能測定結果は表-1 に示した。

比較例 3

実施例 1において分散剤としてショ糖脂肪酸エステルの代わりにヘキサグリセリンモノステアレート（理研ビタミン錠製、ポエム J-4010）

エチルセルロース（ダイセル化学工業錠製、HEC-ダイセル EP-850）の量を 1. 6 g に変更し、モノマー水溶液の粘度を 2000 cps に調整した以外は実施例 1 と同様の条件で重合を行ない、全てが球状の吸水性樹脂 [A-7] を得た。得られた吸水性樹脂 [A-7] の含水率は 6. 4 % であった。吸水性樹脂の諸性能については表-1 にまとめて示した。

実施例 8

実施例 2においてモノマー水溶液のヒドロキシエチルセルロース（ダイセル化学工業錠製、HEC-ダイセル SP-600）を 0. 3 g を用い、モノマー水溶液の粘度を 17 cps に調整した以外は実施例 2 と同様の条件で重合を行ない、全てが球状の吸水性樹脂 [A-8] を得た。得られた吸水性樹脂 [A-8] の含水率は 5. 9 % であった。吸水性樹脂の諸性能については表-1 にまとめて示した。

4. 0 g を用いてヒドロキシエチルセルロースをモノマー水溶液に添加しない以外は同様の操作を行ない、含水率 5. 8 % の球状の比較用吸水性樹脂 [B-3] を得た。その諸性能測定結果は表-1 に示した。

- 吸水性樹脂の処理溶液との混合性テスト -

実施例 1～8 で得られた吸水性樹脂 [A-1] ～[A-8]、比較例 1～3 で得られた比較用吸水性樹脂 [B-1] ～[B-3] 各 100 重量部にジエチレングリコール 0. 3 重量部、水 4 重量部、イソプロパノール 0. 6 重量部からなる処理溶液をパドル型混合機で混合した。この時、不均一分散のため比較用吸水性樹脂 [B-1] ～[B-3] では、処理溶液の不均一分散のため塊（ママコ）が生じたが、吸水性樹脂 [A-1] ～[A-8] では、そのような塊（ママコ）が生じなかった。

尚、この混合性テストは前出の吸水時のママコの有無とはちがい、吸水性樹脂の表面処理時のママコの有無についてのテストである。

表一

	得られた吸水性樹脂	平均粒径 (μm)	粒径分布 ○: 10分 △: 30分	吸水倍率 (g/g)		吸水速度 (秒)	吸引力 (g)	吸水時の ママコ * ○: 生成 △: できる	水可溶 成分 (%)
				10分	30分				
実施例1	吸水性樹脂 (A-1)	400	0.16	44	62	65	13.2	○	4.2
〃 2	〃 (A-2)	500	0.11	41	58	95	13.6	○	3.9
〃 3	〃 (A-3)	300	0.15	43	61	60	13.7	○	4.8
〃 4	〃 (A-4)	350	0.18	48	65	62	12.8	○	4.6
〃 5	〃 (A-5)	350	0.17	44	63	58	13.9	○	5.0
〃 6	〃 (A-6)	450	0.20	40	57	67	12.7	○	4.3
〃 7	〃 (A-7)	550	0.19	42	64	85	13.9	○	4.0
〃 8	〃 (A-8)	150	0.24	41	60	61	12.3	○	4.4
比較例1	比較用吸水性樹脂 (B-1)	80	0.43	30	55	97	9.8	×	10.5
〃 2	〃 (B-2)	100	0.41	31	57	120	9.0	×	9.8
〃 3	〃 (B-3)	150	0.40	29	53	106	8.3	×	11.2

* ○: ママコの生成ほとんどなし

×: ママコができる

表一に示したように、本発明の重合方法により得られた吸水性樹脂は、平均粒径が調整でき、その粒径分布も従来知られているものに比べて狭いことがわかる。又、ママコを生成しにくく、水と接触した場合にも良好な吸水速度、吸引力を有し、かつ樹脂表面からのポリマーの水可溶成分の溶出も少ないことがわかる。また、水を含有する処理液を混合して吸水性樹脂粒子表面の改質等を行なう場合においても処理液との混合性が良好で塊が発生しにくく、粒子表面を均一に改質できる。

実施例9

攪拌機、逆流冷却器、温度計、窒素ガス導入管および滴下ろうとを付した2ℓの四つ口セパラブルフラスコにシクロヘキサン1.0ℓをとり、分散剤としてジメチルシリコンオイル (第一工業製薬㈱製、DK-エステルF-50、HLB=6) 4.0gを加えて溶解させ、窒素ガスを吹きこんで溶存酸素を追い出した。別にフラスコ中にアクリ

リル酸ナトリウム84.6g、アクリル酸21.6gおよびN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.016gをイオン交換水197gに溶解し、さらに増粘剤としてヒドロキシエチルセルロース(ダイセル化学工業㈱製、HEC-ダイセルEP-860)3.2gを溶解させ、モノマー濃度3.5重量%、粘度35,000cpsのモノマー水溶液を調整した。このモノマー水溶液に過硫酸カリウム0.15gを加えて溶解させた後、窒素ガスを吹きこんで水溶液内に溶存する酸素を追いだした。

次いで、このフラスコ内の単量体水溶液を上記セパラブルフラスコに加えて230cpsで攪拌することにより分散させた。その後、浴温を60℃に昇温して重合反応を開始させた後、2時間この温度に保持して重合を完了した。重合終了後シクロヘキサンとの共沸脱水により含水ゲル中の水を留去し、通過した後80℃で減圧乾燥し、平均長径300.0μm、平均短径550μmである、やや細長いウインナーソーセージ状の吸水性樹脂

[C-1]を得た。なお、球状の粒子は全く混在しなかった。

実施例10

増粘剤のヒドロキシエチルセルロース（ダイセル化学工業㈱製、EP-850）の量を5.3gに変更した以外は実施例9と同様の条件で重合を行なった。モノマー水溶液の粘度は240.00cpsであった。重合終了後共沸脱水して滤過し80℃で減圧乾燥し、平均長径3500μm、平均短径600μmである、細長いワインナーソーセージ状の吸水性樹脂[C-2]を得た。なお、球状の粒子は全く混在しなかった。

実施例11

増粘剤のヒドロキシエチルセルロース（ダイセル化学工業㈱製、EP-850）の量を2.6gに変更した以外は実施例9と同様の条件で重合を行なった。モノマー水溶液の粘度は16,000cpsであった。重合後共沸脱水して滤過し、80

ルロース（ダイセル化学工業㈱製、HEC-ダイセルEP-850）2.7gを溶解させたものを用いた以外は実施例9と同様の操作を行ない、平均長径1500μm、平均短径400μmであるやや太いワインナーソーセージ状の吸水性樹脂[C-5]を得た。この時のモノマー水溶液の粘度は50,000^{cps}であった。なお、球状の粒子は全く混在しなかった。

比較例4

実施例9において分散剤としてショ糖脂肪酸エステルの代わりにソルビタンモノステアレート（花王㈱製、レオドールSP-S10）3.5gを用いた以外は実施例9と同様の操作を行ない、全てが球状の比較用吸水性樹脂[D-1]を得た。

比較例5

アクリル酸ナトリウム141g、アクリル酸36.1gおよびN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.118gをイオン交換水329gに溶解し

て減圧乾燥し平均長径1500μm、平均短径400μmである、やや太いワインナーソーセージ状の吸水性樹脂[C-3]を得た。この場合、球状の粒子が約40%混在した。

実施例12

実施例9において分散剤としてショ糖脂肪酸エステル（第一工業製薬㈱製、DK-エステルF-20、HLB=2）を5.5g用いた他は同様の操作を行ない、平均長径2500μm、平均短径450μmであるワインナーソーセージ状の吸水性樹脂[C-4]を得た。なお、球状の粒子は全く混在しなかった。

実施例13

実施例9においてモノマー組成を2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム68.7g、アクリル酸ナトリウム7.05g、アクリル酸1.8gをイオン交換水181gに溶解し、さらに増粘剤としてヒドロキシエチルセ

ルロース（ダイセル化学工業㈱製、HEC-ダイセルEP-850）2.7gを溶解させたものを用いた以外は実施例9と同様の操作を行ない、平均長径1500μm、平均短径400μmであるやや太いワインナーソーセージ状の吸水性樹脂[C-5]を得た。この時のモノマー水溶液の粘度は50,000^{cps}であった。なお、球状の粒子は全く混在しなかった。

-吸水性樹脂の取り扱い性テスト-

テスト1

実施例9～13、比較例2、4、5で得られた吸水性樹脂2.5gを20cm×15cmの吸収紙中心部18cm×13cmの範囲に均一に散布した後、バイブレーターを用いて一定条件で振動を与え、吸収紙からのポリマーの脱落量を測定した。結果を表-2にまとめて示した。

テスト2

テスト1と同様に、実施例9～13、比較例2、4、5で得られた吸水性樹脂2.5gを吸収紙

に均一に散布した後、その上から同一の吸収紙を重ねてその上に4メッシュの金網をのせ、ローラーを用いて一定条件の下でプレス処理を行ない、得られた吸収体の吸収紙の外観を観察した。結果を表-2に示した。

テスト3

実施例9～13、比較例2、4、5で得られた吸水性樹脂2.5gを20cm×15cmの綿状バルブシート上に均一に散布し、その上に同一の綿状バルブシートを重ね、さらにその上に4メッシュの金網をのせ、ローラーを用いてプレス処理を行なった。その後、得られた吸収体の一端部を両手で持ち3回上下に振った時のポリマーの脱落量を測定した。結果を表-2に示した。

表-2

	テスト1	テスト2	テスト3
	吸収紙からの 脱落ポリマー量 (g)	吸収紙の外観	バルブ吸収体からの 脱落ポリマー量 (g)
吸水性樹脂 [C-1]	0.08	変化なし	0
[C-2]	0.03	〃	0
[C-3]	0.43	〃	0.12
[C-4]	0	〃	0
[C-5]	0.04	〃	0
比較用吸水性 樹脂 [B-2]	2.05	〃	0.73
[D-1]	1.68	〃	0.87
[D-2]	0.88	一部破れて ポリマー脱落	0.33

表2によって明らかのように、本発明の角のない棒状の吸水性樹脂は、球状の吸水性樹脂に比して、取扱性に優れたものである。他の基材等への複合化も容易で、該基材を損傷させることなく、基材からの脱落量も少ないことより、吸水性樹脂の利用分野のさらなる発展に寄与大なるものがある。

4. 図面の簡単な説明

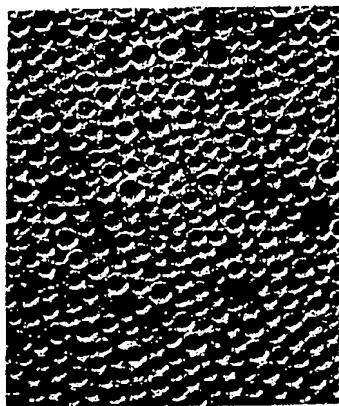
第1図は実施例7で得られた球状の吸水性樹脂[A-1]の粒子構造を表わす光学顕微鏡写真である。

第2図は実施例9で得られたウインナソーセージ状の吸水性樹脂[C-1]の粒子構造を表わす光学顕微鏡写真である。

第3図は比較例2で得られた球状の比較用吸水性樹脂[B-2]の粒子構造を表わす光学顕微鏡写真である。

第4図は比較例5で得られた比較用吸水性樹脂[D-2]の粒子構造を表わす光学顕微鏡写真である。

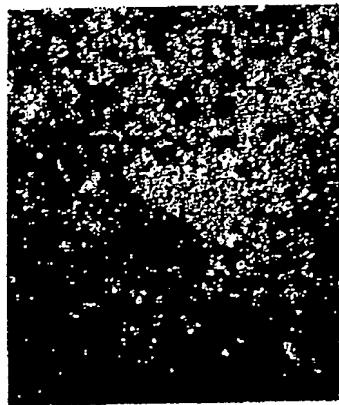
第1図



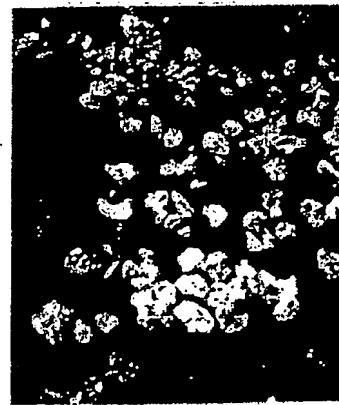
第2図



第3図



第4図



第1頁の続き

優先権主張

②昭63(1988)10月13日③日本(JP)④特願 昭63-255866

⑤発明者

木村 和正 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑥発明者

下村 忠生 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.